

Das Kernquadrupolresonanzspektrum des TeCl_4

Von ALBRECHT SCHMITT und WERNER ZEIL

Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie
der Technischen Hochschule Karlsruhe¹

(Z. Naturforsch. **18 a**, 428 [1963]; eingegangen am 12. Februar 1963)

Im Zusammenhang mit unseren molekülphysikalischen Untersuchungen² an Verbindungen, deren Zentralatom eine sp^3d - bzw. sp^2pd -Hybridisierung aufweist, haben wir auch das Kernquadrupolresonanzspektrum des TeCl_4 ³ vermessen. Die Struktur dieser Verbindung wurde von SHOMAKER und STEVENSON⁴ mit Hilfe der Elektronenbeugungsmethode bestimmt. Unsere Untersuchungen wurden durchgeführt mit einem selbstgebauten Kernquadrupolresonanzspektrometer, das nach dem Prinzip eines Autodynoszillators arbeitet und die direkte Registrierung der Spektren mittels eines Schreibers vom Typ Enograph der Firma Rohde & Schwarz gestattet. Die Frequenzmessung erfolgte durch Kombination eines Empfängers vom Typ Funk 745 E 310 der Firma Siemens & Halske mit einem Frequenzmesser vom Typ WIK der Firma Rohde & Schwarz. Das genaue Meßverfahren sowie eine ausführliche Beschreibung des Spektrometers wird an anderer Stelle veröffentlicht. Die Temperatur des Bades, in das die Probe mit Oszillatorschleife eintaucht, wurde mit Hilfe eines Widerstandsthermometers gemessen.

Tab. 1 zeigt die dem Isotop ^{35}Cl zuzuschreibenden Kernquadrupolresonanzlinien. Die dem Isotop ^{37}Cl entsprechenden Linien wurden ebenfalls beobachtet; sie liegen an der erwarteten Stelle. Die Fehler der Fre-

Resonanzfrequenz	Halbwertsbreite
$27,304 \text{ MHz} \pm 1 \text{ kHz}$	3–4 kHz
$27,370 \text{ MHz} \pm 1 \text{ kHz}$	3–4 kHz
$27,471 \text{ MHz} \pm 1 \text{ kHz}$	5–6 kHz
$27,926 \text{ MHz} \pm 1 \text{ kHz}$	5–6 kHz
$28,110 \text{ MHz} \pm 1 \text{ kHz}$	3–4 kHz
$28,461 \text{ MHz} \pm 1 \text{ kHz}$	3–4 kHz

Tab. 1. Kernquadrupolresonanzlinien des ^{35}Cl in TeCl_4 bei der Temperatur der flüssigen Luft.

quenzangabe sind unter Berücksichtigung des Fehlers der Temperaturmessung ermittelt. Die Tabelle enthält weiter die beobachteten Halbwertsbreiten.

Wie die Tabelle zeigt, besteht das Spektrum aus sechs Linien, die zu zwei Gruppen zusammengefaßt sind. Das Auftreten dieser beiden Gruppen läßt sich verstehen unter der Annahme, daß eine sp^2pd -Hybridisierung am Telluratomb vorliegt, d. h. daß je zwei Chloratome mit verschiedenen Bindungen an das Zentralatom gebunden sind. Ein ähnlicher Befund der Nicht-Äquivalenz der Bindungen wurde am SF_4 durch Aufnahme des kernmagnetischen Resonanzspektrums der Fluor- atome erhalten⁵. Die Halbwertsbreiten der Linien sind mit 3–4 kHz bzw. 5–6 kHz bemerkenswert klein.

Wir danken dem Bundesministerium für Atomkern- energie, das die Mittel zum Bau des Spektrometers und zur Durchführung der Untersuchungen zur Verfügung stellte.

¹ Anschrift: Laboratorium Dr. ZEIL, Hertzstr. 16, Westhoch- schule.

² a) H. A. BRUNE u. W. ZEIL, Z. phys. Chem., N.F. **32**, 384 [1962]; b) H. ROSZINSKI, R. DAUTEL u. W. ZEIL, Z. phys. Chem., N.F. 1963, im Druck.

³ Herrn Dipl.-Chem. HAUKE KRISTINSSON danken wir für die Darstellung des Präparates.

⁴ V. SHOMAKER u. D. P. STEVENSON, J. Amer. Chem. Soc. **62**, 1267 [1940].

⁵ F. A. COTTON, J. W. GEORGE u. J. S. WAUGH, J. chem. Phys. **28**, 994 [1958].

Elektronenspinresonanz-Untersuchungen an DPPH-Hydroperoxyd-Lösungen

Von K. MÖBIUS u. F. SCHNEIDER

AEG-Forschungsinstitut Reinickendorf, Berlin

(Z. Naturforsch. **18 a**, 428–430 [1963]; eingegangen am 26. Januar 1963)

Kürzlich berichteten UEDA, KURI und SHIDA¹ über Änderungen, die das Elektronenspinresonanz (ESR)-Spektrum von DPPH-Lösungen (Diphenylpicrylhydrazyl) bei Zusatz von tertiären Hydroperoxyden (HPO) erfährt. Nach Zusatz von Cumolhydroperoxyd oder tertiärem Butylhydroperoxyd (tBHPO) beobachteten sie ein Triplett-Spektrum, das bei sauerstofffreien Lösungen im

Fall des tBHPO weiter in 17 Protonenhyperfeinstruktur- linien pro Komponente aufspaltete. Dieses Spektrum hat keine Ähnlichkeit mehr mit dem bekannten Hyper- feinstrukturspektrum des DPPH². Ein Triplett-Spek- trum mit dem Intensitätsverhältnis 1 : 1 : 1 kann nur durch Wechselwirkung des ungepaarten Elektrons mit einem einzigen Stickstoffkern entstehen. UEDA, KURI und SHIDA deuteten ihre Beobachtungen durch eine Ände- rung der Spindichte an den beiden Stickstoffkernen des DPPH-Moleküls vor und nach dem HPO-Zusatz durch Bildung eines DPPH-Komplexes, bei dem der tertiäre Kohlenstoff des HPO in meta-Stellung des Picrylringes angelagert wird. Bei Aufrechterhaltung der N–N-Bin- dung sollte allein durch sterische Hinderung das un- gepaarte Elektron vom Picrylring mit dem daran ge-

¹ H. UEDA, Z. KURI u. S. SHIDA, J. Chem. Phys. **36**, 1676 [1962].

² Y. DEGUCHI, J. Chem. Phys. **32**, 1584 [1960].



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition “no derivative works”). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.